

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-131445

(P2001-131445A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C09D	4/02	C09D 4/02	4D075
A63B	71/10	A63B 71/10	Z 4F006
B05D	5/00	B05D 5/00	G 4J038
	7/02	7/02	
	7/24	7/24	303E
	303		
審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全10頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-309421

(22)出願日 平成11年10月29日(1999.10.29)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 川合 治

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
ン株式会社大竹事業所内

Fターム(参考) 4D075 CA02 CA13 CA39 DB31 DC24

EB24 EC03 EC35 EC37

4F006 AA36 AB24 AB76 BA10

4J038 CG141 CH051 CJ131 CJ141

CJ151 GA13 HA446 JA27

JC24 KA03 KA09 KA15 NA06

NA11 NA12 PB02 PC08

(54)【発明の名称】 塗膜用樹脂組成物及び塗膜付き樹脂成形品

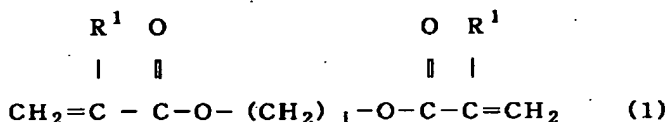
(57)【要約】

【課題】 防曇性能に優れ、塗膜と成形品との密着性が良好で、吸水時の塗膜硬度の低下がない優れた防曇塗膜を得る。

【解決手段】 ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート10～80重量%、ジ(メタ)アクリレート0.1～20重量%、親水性単量体0.1～40重量%、(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物及び親水性非(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物で表面が修飾されたコロイダルシリカ0.1～50重量%からなる重合性単量体混合物100重量部、HLBが6～11のノニオン系界面活性剤0.1～10重量部、アニオン系界面活性剤0.1～5重量部並びに重合開始剤0.01～10重量部からなる塗膜用樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(a)、(b)、(c)及び(d)を下記の量含む重合性単量体混合物100重量部、HLBが6～11のノニオン系界面活性剤0.1～10重量部、アニオン系界面活性剤0.1～5重量部並びに重合開始剤0.01～10重量部からなる塗膜用樹\*

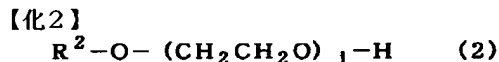


(R<sup>1</sup>はCH<sub>3</sub>またはH、iは2～10の整数を表す。)成分(a)及び(b)と共重合可能な親水性単量体(c)0.1～40重量%(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物及び親水性非官能性シラン化合物の加水分解物で表面が修飾されたコロイダルシリカ(d)0.1～60重量%

【請求項2】 (メタ)アクリル官能性シラン化合物が、メルカプト基含有シランもしくはアミノ基含有シランとポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートとのマイケル付加反応物からなることを特徴とする請求項1に記載の塗膜用樹脂組成物。

【請求項3】 親水性非官能性シラン化合物が、メルカプト基含有シランもしくはアミノ基含有シランと親水性単官能(メタ)アクリル系単量体とのマイケル付加反応物からなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の塗膜用樹脂組成物。

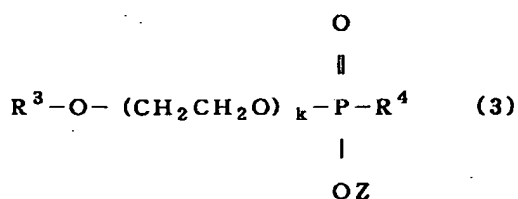
【請求項4】 ノニオン系界面活性剤が下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の塗膜用樹脂組成物。



(R<sup>2</sup>はアルキル基またはアルキルフェニル基、jは1～30の整数を表す。)

【請求項5】 アニオン系界面活性剤が下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の塗膜用樹脂組成物。

## 【化3】



(R<sup>3</sup>はアルキル基またはアルキルフェニル基、R<sup>4</sup>は-OZまたは-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-R<sup>3</sup>を表す。Zはアルカリ金属またはアンモニウム塩、kは1～30の整数を表す。)

## \* 樹脂組成物。

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(a)10～80重量%

下記一般式(1)で表されるジ(メタ)アクリレート(b)0.1～20重量%

## 【化1】



※【請求項6】 請求項1～請求項5のいずれかに記載の塗膜用樹脂組成物の硬化物からなる塗膜が被覆された樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は塗膜用樹脂組成物及びその硬化物からなる塗膜が被覆された樹脂成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂は、透明性に優れ安価かつ軽量であり、成形が容易であるためガラスの代替品としてゴーグル、シールド、眼鏡レンズ等の多くの分野で使用されている。しかしこれらの樹脂からなる成形品は疎水性であるため、急激な温湿度の変化があった場合や、温湿度の異なる境界面に置かれた場合、結露した水が成形品の表面に微細な水滴を形成し、光を散乱することにより成形品の曇りが生じてしまう。そのためゴーグルやシールド等の透視性が重視される用途で使用した場合、この結露による成形品の曇りは大きな問題となる。

【0003】このような問題を解決するために、成形品を表面処理することによって結露した水を吸収または拡散させて、結露による曇りを防止する検討が行われてきた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開昭50-29656号公報、特開昭50-71770号公報、特開昭57-69043号公報、特開平2-16185号公報等には、親水性重合体や界面活性剤またはそれらを含む溶液を成形品表面に塗布、乾燥することにより塗膜を形成し、成形品表面を親水化し結露した水を吸収させたり拡散させたりすることによって、防曇性を付与する技術が開示されている。しかしこれらの技術では、防曇性は付与できるものの、吸水時に塗膜が軟化し傷が入りやすくなったり、成形品表面の拭き取りにより簡単に防曇効果が消失してしまうという欠点があった。

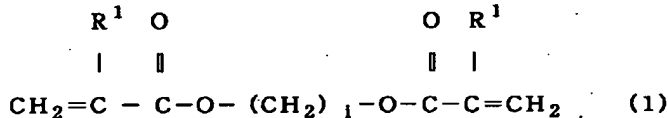
【0005】一方、特開昭54-78782号公報、特開昭56-8258号公報、特開昭57-72856号公報、特開昭59-217783号公報等には加熱硬化型のコーティング剤により成形品表面に親水性の架橋塗膜

を形成する技術が開示されている。しかしこれらの技術でも防曇性、塗膜強度、塗膜と成形品との密着性をバランス良く向上させることができなかった。また架橋塗膜の形成には高温且つ長時間の加熱処理が必要であり、生産性、エネルギーコストの面で問題があった。

【0006】また特開平6-136165号公報には光硬化により防曇塗膜を形成する技術が開示されているが、防曇性、塗膜強度、塗膜と基材との密着性すべてに優れているものは得られていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定の塗膜用樹脂組成物を樹脂成形品に塗布し、硬化することにより、防曇性能、熱成形性、塗膜の密着性及び耐擦傷性に優れ、\*



(R<sup>1</sup>はCH<sub>3</sub>またはH、iは2～10の整数を表す。) 20※

成分(a)及び(b)と共重合可能な親水性単量体

(c) 0.1～40重量%(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物及び親水性非官能性シラン化合物の加水分解物で表面が修飾されたコロイダルシリカ

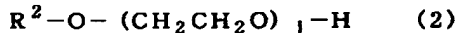
(d) 0.1～60重量%

前述の塗膜用樹脂組成物において、(メタ)アクリル官能性シラン化合物が、メルカプト基含有シランもしくはアミノ基含有シランとポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートとのマイケル付加反応物からなることが好ましい。

【0010】また、前述の塗膜用樹脂組成物において親水性非官能性シラン化合物が、メルカプト基含有シランもしくはアミノ基含有シランと親水性単官能(メタ)アクリル系単量体とのマイケル付加反応物からなることが好ましい。

【0011】更に、前述の塗膜用樹脂組成物において、ノニオン系界面活性剤が下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【化5】



(R<sup>2</sup>はアルキル基またはアルキルフェニル基、jは1～30の整数を表す。)

また更に、前述の塗膜用樹脂組成物において、アニオン系界面活性剤が下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

【化6】

\*熱成形による防曇性能の低下や吸水時の硬度低下がない優れた塗膜が被覆された樹脂成形品を見出した。

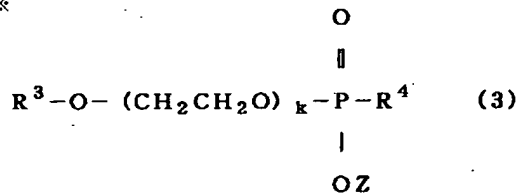
【0008】すなわち本発明の要旨は、下記の成分(a)、(b)、(c)及び(d)を下記の量含む重合性単量体混合物100重量部、HLBが6～11のノニオン系界面活性剤0.1～10重量部、アニオン系界面活性剤0.1～5重量部並びに重合開始剤0.01～10重量部からなる塗膜用樹脂組成物にある。

【0009】ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(a)10～80重量%

下記一般式(1)で表されるジ(メタ)アクリレート

(b) 0.1～20重量%

【化4】



(R<sup>3</sup>はアルキル基またはアルキルフェニル基、R<sup>4</sup>は-OZまたは-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-R<sup>3</sup>を表す。Zはアルカリ金属またはアンモニウム塩、kは1～30の整数を表す。)

また本発明の要旨は、前述の塗膜用樹脂組成物の硬化物からなる塗膜が被覆された樹脂成形品にある。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の塗膜用樹脂組成物を構成する重合性単量体混合物の成分であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(a)の平均分子量は200～2000であることが好ましく、200～1000であることがより好ましい。(メタ)アクリレートとは、メタクリレートまたはアクリレートのことである。

平均分子量が低すぎる場合は、塗膜用樹脂組成物の硬化物からなる塗膜(以下、適宜「塗膜」という)の親水性が不足し良好な防曇性能が得られない。高すぎる場合は、塗膜の硬度が不足する。塗膜と樹脂成形品との密着性(以下、適宜「塗膜の密着性」という)が良好で、防曇性能及び硬度が高い塗膜を得るためには、平均分子量200～400未満のものと、平均分子量400～2000のものと併用が好ましい。平均分子量200～350のものと、平均分子量400～1000のものと併用がより好ましい。重合性単量体混合物中のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(a)の含有量

は10～80重量%であり、20～60重量%であることが好ましい。

【0013】重合性単量体混合物の成分である一般式(1)で表されるジ(メタ)アクリレート(b)としては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。重合性単量体混合物中のこれらのジ(メタ)アクリレート(b)の含有量は、0.1～20重量%であり、2～15重量%であることが好ましい。含有量が0.1重量%より低い場合は、塗膜が高温高湿下におかれた場合、塗膜の硬度低下及び塗膜の密着性の低下を引き起こし易くなる。また、20重量%より高い場合は、塗膜の吸水性が低下し、良好な防曇性能が得られない。

【0014】重合性単量体混合物の成分である親水性単量体(c)は、前述のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(a)及びジ(メタ)アクリレート(b)と共重合可能な親水性単量体である。その具体的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリン、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイルとは、メタクリロイルまたはアクリロイルのことである。(メタ)アクリルアミドとは、メタクリルアミドまたはアクリルアミドのことである。これらの中でも、(メタ)アクリルアミド系の単量体が、塗膜の密着性及び親水性を良好にすると共に、界面活性剤を塗膜中に保持する能力を強化できるため特に好ましい。重合性単量体混合物中の親水性単量体(c)の含有量は、0.1～40重量%であり、1～20重量%であることが好ましい。含有量が0.1重量%より低い場合は、塗膜の親水性が悪化する。40重量%より高い場合は、塗膜の強度、特に吸水時の塗膜強度が低下する。

【0015】重合性単量体混合物の成分であるコロイダルシリカ(d)は、(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物及び親水性非官能性シラン化合物の加水分解物で表面が修飾されたコロイダルシリカである。重合性単量体混合物中の表面が修飾されたコロイダルシリカ(d)の含有量は0.1～60重量%であり、20～60重量%であることが好ましい。ここで「加水分解物で表面が修飾された」とは、コロイダルシリカの表面の一部または全部に、シラン化合物の加水分解物が縮合反応により保持された状態となり、コロイダルシリカの表面

特性が改質されていることを意味する。また、加水分解物の縮合反応が進んだものが、同時に保持されているコロイダルシリカも「加水分解物で表面が修飾された」コロイダルシリカ(d)に含まれる。

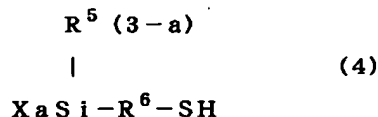
【0016】本発明におけるこの表面修飾は、例えばコロイダルシリカゾルにシラン化合物を添加し、加水分解、または加水分解と縮合反応を生じせしめることにより容易に行うことができる。シラン化合物の加水分解反応を行う際の触媒としては、無機酸または有機酸を使用することができる。無機酸としては、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸や硫酸、硝酸、磷酸等が挙げられる。有機酸としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。コロイダルシリカゾルの分散媒としては、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。

【0017】シラン化合物の加水分解と縮合反応は、室温～120℃程度の温度で30分～24時間程度の条件下で行われることが好ましい。室温～溶媒の沸点程度の温度で1～10時間程度の条件下で行われることがより好ましい。また(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物及び親水性非官能性シラン化合物の加水分解物でコロイダルシリカの表面修飾を行う場合、先に(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物で表面修飾を行った後に、親水性非官能性シラン化合物の加水分解物で表面修飾を行うことが好ましい。最初に親水性非官能性シラン化合物の加水分解物で表面修飾を行うと、コロイダルシリカが凝集し、良好な塗膜用樹脂組成物が得られにくくなることがある。

【0018】コロイダルシリカの表面を修飾する(メタ)アクリル官能性シラン化合物の加水分解物は、メルカプト基含有シランもしくはアミノ基含有シランとポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートとのマイケル付加反応物の加水分解物からなることが好ましい。

【0019】(メタ)アクリル官能性シラン化合物の原料としてのメルカプト基含有シランは、次の一般式(4)で表されるものが好ましい。

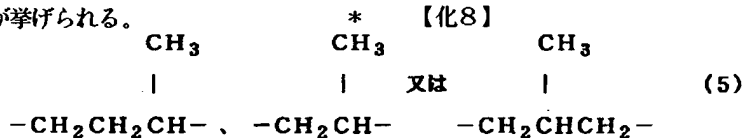
40 【化7】



(R<sup>5</sup>は一価の炭化水素基またはフッ素化アルキル基、R<sup>6</sup>は炭素数が1～10の二価の置換または非置換の炭化水素基を表す。Xはアルコキシ基、アミノ基、イソプロペノキシ基等の加水分解性基、aは1～3の整数を表

す。)

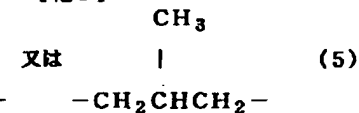
R<sup>5</sup>の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、オクタデシル、2-フェニルエチル、ビニル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-(ペルフルオロエチル)エチル、及び2-(ペルフルオロプロピル)エチルなどの基が挙げられる。



これらのメルカプト基含有シランの例としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルエチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルブチルジメトキシシラン、δ-メルカプトブチルトリメトキシシラン、δ-メルカプトブチルトリエトキシシラン、δ-メルカプトブチルメチルジメトキシシラン、δ-メルカプトブチルエチルジメトキシシラン、δ-メルカプトブチルメチルジエトキシシラン、δ-メルカプトブチルエチルジエトキシシラン、γ-メルカプトイソブチルトリメトキシシラン、γ-メルカプトイソブチルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトブチルトリメトキシシラン、γ-メルカプトブチルメチルトリメトキシシラン、γ-メルカプト-2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプト-2-ヒドロキシプロピルトリエトキ

\*【0020】R<sup>6</sup>の例としては、メチレン、エチレン、ブチレン、ヘキシレン、プロピレン、デシレン等の基、下記一般式(5)で表される非置換の二価の炭化水素基、2-ヒドロキシプロピルの様な置換基を有する二価の炭化水素基等が挙げられる。

【化8】

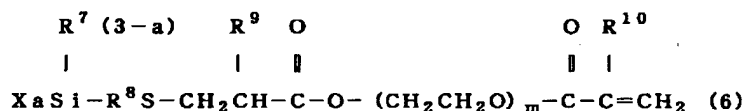


※キシシラン、γ-メルカプト-2-ヒドロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプト-2-ヒドロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジエチルエトキシシラン、β-メルカプトエチルトリメトキシシラン、β-メルカプトエチルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリアミノシラン等が挙げられる。

【0021】(メタ)アクリル官能性シラン化合物の原料としてのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートは、平均分子量が400以下であるものが好ましい。平均分子量が高すぎる場合は、コロイダルシリカと混合した際に凝集が起こり良好な塗膜用樹脂組成物が得られない。

【0022】メルカプト基含有シランとポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートとのマイケル付加反応物としては、一般式(6)で表されるものが好ましい。

【化9】



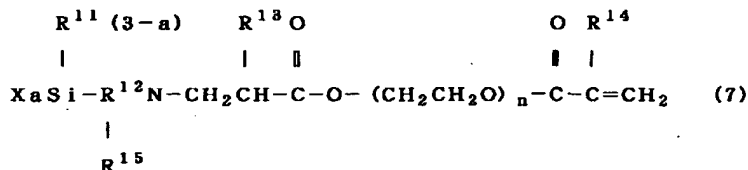
(R<sup>7</sup>は一価の炭化水素基またはフッ素化アルキル基、R<sup>8</sup>は炭素数が1~10の二価の置換または非置換の炭化水素基、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表す。Xは加水分解性基、aは1~3の整数、mは1~9の整数を表す。)

一方、(メタ)アクリル官能性シラン化合物の原料としてのアミノ基含有シランは、N-(2-アミノエチル-★40

★3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が好ましい。

【0023】アミノ基含有シランとポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートとのマイケル付加反応物としては、一般式(7)で表されるものが好ましい。

【化10】



(R<sup>11</sup>は一価の炭化水素基またはフッ素化アルキル基、R<sup>12</sup>は炭素数が1~10の二価の置換または非置換の炭化水素基、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基、R<sup>15</sup>は水素原子もしくは炭素数1~10

☆の1価の炭化水素基を表す。Xは加水分解性基、aは1~3の整数、nは1~9の整数を表す。)

これらのマイケル付加反応は室温で触媒が無くても進行するが、触媒によりその反応速度を増加させることがで

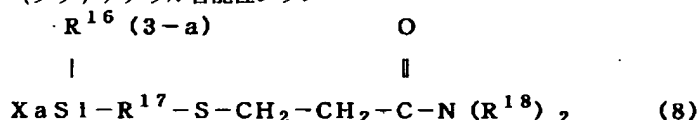
きる。触媒としては金属アルコキシド、ヒペリジン、4級アンモニウム塩、ターシャリーホスフィン等が挙げられる。中でも触媒活性の高さ、取扱いの容易さからターシャリーホスフィンが好ましく、トリフェニルホスフィンがさらに好ましい。また溶媒中で行うことにより更に反応速度を増加させることができる。溶媒としてはアルコールのような極性の高いものが好ましい。反応終了後、溶媒を除去する場合は、エタノール、イソプロパノール等の低沸点のアルコールがより好ましい。

【0024】一般式(6)と一般式(7)で表される(メタ)アクリル官能性シラン化合物を比較すると、表面修飾されたコロイダルシリカの分散安定性、得られた塗膜の防曇性能、塗膜硬度、膜密着性のバランスの点で、一般式(6)で表されるものがより好ましい。

【0025】一般に多官能(メタ)アクリレート系単量体を主成分とする塗膜用樹脂組成物を、樹脂成形品に塗布後、硬化し塗膜を形成する場合、いわゆる投錨効果による樹脂成形品への密着性を得るために、塗膜用樹脂組成物を塗布後、一定時間樹脂成形品へ浸透させた後に硬化する方法が良く用いられる。

【0026】その際、多官能(メタ)アクリレート系単量体を主成分とし、コロイダルシリカが分散された塗膜用樹脂組成物においては、樹脂成形品へ塗膜用樹脂組成物が浸透することにより、硬化後の塗膜ではコロイダルシリカが塗膜表面に濃縮された形態をとることがある。その場合、コロイダルシリカの表面修飾が、(メタ)アクリル官能性シラン化合物だけで行われた場合、硬化時の塗膜表面の架橋密度が非常に高まり、防曇性能を低下させることがある。

【0027】そこで本願発明では、コロイダルシリカの表面修飾を行う成分として、(メタ)アクリル官能性シラン\*



(R<sup>16</sup>は一価の炭化水素基またはフッ素化アルキル基であり、R<sup>17</sup>は炭素数が1~10の二価の置換もしくは非置換の炭化水素基、R<sup>18</sup>は炭素数1~5のアルキル基を表す。Xは加水分解性基、aは1~3の整数を表す。)

本発明の塗膜用樹脂組成物を構成するノニオン系界面活

$$\text{HLB} = 7 + 11 \cdot 7 \times \log (\text{Mw/Mo}) \quad (9)$$

HLBが6より低い場合は、塗膜の防曇性能が低下する。HLBが11より高い場合は、塗膜の密着性が悪化する。ノニオン系界面活性剤の含有量は、重合性単量体混合物100重量部に対して、0.1~10重量部であり、1~7重量部がより好ましい。ノニオン系界面活性★50

\*化合物の加水分解物と親水性非官能性シラン化合物の加水分解物とを併用する。それによってコロイダルシリカ(d)が塗膜表面に濃縮された場合でも、過度に塗膜の架橋密度が上がることはなく、防曇性能を維持することができる。

【0028】この親水性非官能性シラン化合物の加水分解物は、メルカプト基含有シランもしくはアミノ基含有シランと親水性単官能(メタ)アクリル系単量体とのマイケル付加反応物の加水分解物からなることが好ましい。

10 【0029】親水性非官能性シラン化合物の原料としてのメルカプト基含有シラン及びアミノ基含有シランには、前記のものが挙げられる。

20 【0030】親水性非官能性シラン化合物の原料としての親水性単官能(メタ)アクリル系単量体は、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリン、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0031】親水性非官能性シラン化合物としては、(メタ)アクリルアミド系単量体とメルカプト基含有シランとのマイケル付加反応物である一般式(8)で表されるものが、得られる塗膜の密着性と防曇性能及び添加された界面活性剤の塗膜中への保持力を高めることができるため特に好ましい。

【化11】



※性剤はHLBが6~11のものである。ここでHLBとは親水性親油性バランスのことであり、親水基の分子量をMw、親油性基の分子量をMoとした場合に、下記一般式(9)で表される。

【化12】

$$\text{HLB} = 7 + 11 \cdot 7 \times \log (\text{Mw/Mo}) \quad (9)$$

★剤の含有量が0.1重量部より低い場合は、防曇性能と塗膜硬度とのバランスを取ることが困難となる。10重量部より高い場合は、塗膜の密着性が低下したり、塗膜が被覆された成形品を放置した場合に塗膜表面から多量のノニオン系界面活性剤のブリードが見られるという問

題が生じる。ノニオン系界面活性剤は一般式(2)で表されるものが好ましい。

【0032】一般式(2)で表される界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0033】本発明の塗膜用樹脂組成物を構成するアニオン系界面活性剤は、一般式(3)で表されるものが好ましい。これはポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸ジエステル単独もしくはリン酸モノエステルとリン酸ジエステルとの混合物のリン酸残基を完全中和または部分中和することにより得られる。またポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのリン酸ジエステル単独もしくはリン酸モノエステルとリン酸ジエステルとの混合物のリン酸残基を完全中和または部分中和することにより得られる。ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体的な例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等が挙げられる。またポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの具体的な例としては、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。アニオン系界面活性剤の含有量は、重合性単量体混合物100重量部に対し、0.1~5重量部である。含有量が0.1重量部より低い場合は、熱履歴後の防曇性能が悪化する。5重量部より高い場合は、塗膜用樹脂組成物中にアニオン系界面活性剤の未溶解物が析出したり発泡性が高まり攪拌溶解時に多量の泡を発生し、塗膜の外観が悪化する。

【0034】塗膜用樹脂組成物を構成する重合開始剤は任意のものを用いることができる。重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラケトン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、メチルベンゾイルホルメート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ベンゾイルジエトキシフォスフィンオキシド等の光重合開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、

ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド等の熱重合開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤は単独でも、2種以上を併用してもよい。

【0035】重合開始剤の含有量は、重合性単量体混合物100重量部に対し、0.01~10重量部である。重合開始剤の含有量が0.01重量部より低い場合は、得られた塗膜の硬度が低下する。10重量部より高い場合は、塗膜着色や防曇性能の低下が発生する。

【0036】本発明の塗膜用樹脂組成物を樹脂成形品表面に塗布する方法としては、ロールコーター法、ナイフコーター法、ディップコート法、スプレーコート法等が挙げられる。また良好な防曇性能を有する塗膜が被覆された樹脂成形品を得るためには、重合硬化された塗膜の厚みは5~100μmであることが好ましい。そのため塗膜用樹脂組成物の粘度に応じて所望の膜厚を得られる塗布方法を選択することが好ましい。樹脂板を製造しながら、樹脂板に塗膜用樹脂組成物を塗布し、重合硬化させて、連続的に塗膜が被覆された樹脂板を得ることもできる。

【0037】塗膜用樹脂組成物を重合硬化させる方法としては熱重合法、光重合法等を用いることができるが、エネルギーコスト等の面で光重合法を用いることが好ましい。また重合時は酸素による重合阻害を避けるために、窒素等の不活性ガス雰囲気下で重合硬化させることが好ましい。樹脂フィルムまたは鋳型で塗膜用樹脂組成物をカバーして空気を遮断した雰囲気下で重合硬化させることも好ましい。

【0038】また必要に応じて塗膜用樹脂組成物中に紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、溶剤、増粘剤、無機フィラー等を添加することができる。

【0039】本発明の塗膜用樹脂組成物の硬化物からなる塗膜が被覆される樹脂成形品としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂等の成形品が挙げられる。樹脂の透明性、塗膜の密着性の点でアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂の成形品が好ましい。本発明の塗膜用樹脂組成物の硬化物からなる塗膜が被覆された樹脂成形品は、耐擦傷性、耐久性及び防曇性に優れ、スキーゴーグル、ヘルメットシールド、メーターカバー、眼鏡レンズ、銘板等に好適である。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。各実施例においては、コロイダルシリカの表面を修飾する際に過剰に加えたポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートや親水性単量体等の成分であって未反応の成分は、重合性単量体混合物を構成する成分として表1に記載した。尚、塗膜が被覆された樹脂成形品(以下、適宜「サンプル」という)の各物性は、以下の条件で評価した。

## 【0041】(1)防曇性

## (1-1)呼吸による評価

サンプルを23℃で50RH%の環境下で24時間調湿後、同環境下で20～30mmの距離から塗膜面へ呼吸を吹きかけて、曇りの発生状態を観察し評価した。

○：2秒間ずつ10回呼吸を吹きかけても曇りの発生や透視性の低下がない

△：2秒間呼吸を吹きかけても曇りの発生はないが、2秒間ずつ10回呼吸を吹きかけることにより透視性が低下する

×：2秒間呼吸を吹きかけることにより曇りが発生する  
(1-2)耐久性評価

23℃で60RH%の環境と、40℃で95RH%の環境との境界に塗膜が40℃で95RH%の環境側になるようにサンプルを設置し、透視性の変化を目視で1時間観察し評価した。

○：曇りは発生せず、塗膜全面が均等に濡れ透視性が良好な状態が1時間継続した

×：曇りの発生または、塗膜の不均一な濡れにより透視性が低下した

## (2)塗膜の密着性

サンプルの塗膜にカッターにて1mm×1mmの基盤目100個を作り、これに粘着テープ(ニチバン(株)製)を貼り付けた後、急激に粘着テープを引き剥がすことを3回繰り返し、剥離しなかった基盤目の数を数えて、密着性を評価した。

## 【0042】(3)耐擦傷性(Δヘーズ)

#000のスチールウールを装着した直径25.4mmの円形パッドをサンプルの塗膜側表面上に置き、荷重を1000gかけながら、20mmの距離を100回往復擦傷し、擦傷前と擦傷後のヘーズ値の差をΔヘーズとして下記式で求めた。

Δヘーズ(%) = 擦傷後のヘーズ値(%) - 擦傷前のヘーズ値(%)

## (4)耐湿性

60℃、95RH%の環境下にサンプルを5日間放置した後、塗膜を爪で擦った際の塗膜の傷付き性を評価した。

○：全く傷つかない

△：傷が入る

×：擦った際に塗膜が脱落する

## (5)熱成形性

165℃の熱風乾燥炉でサンプルを10分間加熱後、曲率半径40mmの木型を用い塗膜面が凹面側になるように単曲面曲げ成形を行い、クラックの発生状況を観察した。

【0043】【実施例1】フラスコAにイソプロパノールを156重量部、ジメチルアクリルアミド(以下「DMAA」という)を100重量部、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランであるKBM-803(信越化学工

業(株)製)を100重量部、トリフェニルフォスフィンの3重量%イソプロパノール溶液を45重量部順次加え、その溶液を室温で3日間反応させ、親水性非官能性シラン化合物を合成した。

【0044】について、フラスコBにイソプロパノールを71重量部、分子量200のポリエチレングリコールジアクリレートであるNKエステルA-200(新中村化学(株)製、以下「A-200」という)を70重量部、KBM-803を14重量部、トリフェニルフォスフィンの3重量%イソプロパノール溶液9.1重量部を順次加え、その溶液を60℃に昇温後、3時間反応させアクリル官能性シラン化合物を合成した。

【0045】得られた反応液にイソプロパノールを分散媒とする固形分30重量%のコロイダルシリカであるIPA-ST(日産化学工業(株)製)を234重量部加え、次いで0.01規定の塩酸水溶液6重量部を加え、60℃で1時間攪拌し、アクリル官能性シラン化合物の加水分解物でコロイダルシリカの表面を修飾した。

【0046】フラスコBにフラスコA中の親水性非官能性シラン化合物を含む混合物56重量部及び0.01規定の塩酸水溶液を6重量部加え、更に60℃で1時間反応させて、コロイダルシリカの表面を修飾した。

【0047】次いでこの反応液に分子量400のポリエチレングリコールジアクリレートであるNKエステルA-400(新中村化学(株)製、以下「A-400」という)を53重量部及びHLBが9.2のノニオン系界面活性剤であるエマルゲン905(花王(株)製)7重量部、一般式(3)のアニオン系界面活性剤フォスファノールであるLO-529(東邦化学工業(株)製)を4.2重量部加え、その混合物をロータリーエバポレーターにて揮発成分を減圧下にて留去した。

【0048】この反応液100重量部に、1,6ヘキサンジオールジアクリレート(大阪有機化学工業(株)製、以下「C6DA」という)を5重量部、重合開始剤として2,4,6-トリメチルジフェニルフォスフィンオキサイドであるLucirin TPO(BASF社製、以下「TPO」という)を1.5重量部加え溶解し、塗膜用樹脂組成物を製造した。

【0049】その塗膜用樹脂組成物を、60℃の熱風乾燥炉にて予備加熱した厚さ2mmのポリカーボネート板(三菱レイヨン(株)製ダイヤライト、以下「PC板」という)上に塗布した。更にその上に厚さ50μmのポリエチレンテレフタレート製の2軸延伸フィルム(帝人(株)製、以下「PETフィルム」という)を乗せ、JIS硬度40°のゴムロールにてしごき、塗膜用樹脂組成物の厚みを12μmにした。その後50秒放置した後、出力120w/cmのオゾンレスタイプのメタルハライドランプから210mm離れたところをPETフィルム面をランプ側にしてPC板を1.6m/minのスピードで通過させ重合硬化せしめた。その後PETフィルムを剥離

し、更に出力120w/cmのオゾンレスタイプの高圧水銀ランプから210mm離れたところを塗膜面をランプ側にしてPC板を1.6m/minのスピードで通過させ重合硬化を完結させて塗膜が被覆されたPC板を得た。尚、塗膜用樹脂組成物の厚みを12 $\mu$ に設定してからメタルハライドランプの照射までの間、PETフィルム表面上の温度は40~43℃であった。

【0050】得られた塗膜が被覆されたPC板の評価結果を表1に示す。

【0051】【実施例2】C6DAの量を10重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜用樹脂組成物を製造し、PC板へ塗膜を被覆した。評価結果を表1に示す。

【0052】【実施例3】DMAA100重量部の代わりに、アクリロイルモルフォリン（以下「ACMO」という）100重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜用樹脂組成物を製造し、PC板へ塗膜を被覆した。評価結果を表1に示す。

【0053】【比較例1】C6DAを加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして塗膜用樹脂組成物を製造し、PC板へ塗膜を被覆した。評価結果を表1に示す。

【0054】【比較例2】C6DAの量を25重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜用樹脂組成物を製造し、PC板へ塗膜を被覆した。評価結果を表1に示す。

【0055】【比較例3】実施例1と同様にしてアクリル官能性シラン化合物の加水分解物でコロイダルシリカの表面を修飾した。

【0056】次いでこの反応液にA-200を12重量部、A-400を68重量部及びエマルゲン905を7重量部、フォスファノールLO-529を4.2重量部加えた混合物をロータリーエバポレーターにて揮発成分を減圧下にて留去した。

【0057】この反応液100重量部に、C6DAを5重量部、TPOを1.5重量部加え溶解し、塗膜用樹脂組成

物を製造し、ポリカーボネート板へ塗膜を被覆した。評価結果を表1に示す。

【0058】【比較例4】フラスコにIPA-ST200重量部を加え、次いでフェニルトリメトキシシランであるKBM-103（信越化学工業（株）製）を12重量部、0.01規定の塩酸水溶液4.5重量部を加え、60℃で1時間攪拌し、非親水性非官能性シラン化合物の加水分解物でコロイダルシリカの表面を修飾した。

【0059】次いでこの反応液にA-200を46.8重量部、A-400を31.2重量部及びエマルゲン905を4.5重量部、フォスファノールLO-529を2.7重量部加えた混合物をロータリーエバポレーターにて揮発成分を減圧下にて留去した。

【0060】この反応液104.8重量部に、TPOを1.5重量部加え溶解し、塗膜用樹脂組成物を製造し、ポリカーボネート板へ塗膜を被覆した。評価結果を表1に示す。

【0061】【比較例5】KBM-103の代わりにアタクチッククロキシアロピルトリメトキシシランであるKBM-503（信越化学工業（株）製）を使用し、アクリル官能性シラン化合物の加水分解物でコロイダルシリカの表面を修飾したこと以外は比較例4と同様にして塗膜用樹脂組成物を製造し、ポリカーボネート板へ塗膜を被覆した。評価結果を表1に示す。

【0062】【比較例6】実施例1と同様にして、親水性非官能性シラン化合物を合成した。

【0063】ついでIPA-STを234重量部と、親水性非官能性シラン化合物を含む混合物56重量部及び0.01規定の塩酸水溶液6重量部を加えた。親水性非官能性シラン化合物の添加によりコロイダルシリカが凝集してゲルとなり、塗膜用樹脂組成物を製造することができなかった。

【0064】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
塗膜用樹脂組成物	(a) A-200 A-400	19.4 21.5	18.5 20.4	19.4 21.4	20.4 22.5	16.2 17.9	24.3 27.6	31.2 20.8	31.2 20.8
	(b) C6DA	5.0	9.4	5.0	—	20.8	5.0	—	—
	(c) DMAA ACMO	3.8 —	3.6 —	— 1.6	4.0 —	3.1 —	— —	— —	— —
	(d) 表面が修飾された エポキシ樹脂	50.4	48.1	52.6	53.1	42.1	43.1	48.0	48.0
	ノニオン系界面活性剤 E-905	2.8	2.7	2.8	3.0	2.4	2.8	3.0	3.0
	アニオン系界面活性剤 LO-529	1.7	1.6	1.7	1.8	1.4	1.7	1.8	1.8
	重合開始剤TPO	1.5	1.4	1.5	1.6	1.2	1.5	1.5	1.5
	物性評価								
物性評価	防曇性: 呼吸による評価 耐久性評価	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	△ ×	○ ×	○ ×	△ ×
	塗膜の密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	98/100	100/100
	耐熱傷性 (△ヘーズ)	2.1	1.8	2.0	2.5	1.1	1.2	16.0	1.1
	耐湿性	○	○	○	×	○	○	—	—
	熱成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	劣化発生

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、防曇性能、熱成形性、塗膜の密着性及び耐擦傷性に優れ、熱成形による防曇性\*

\* 能の低下や吸水時の硬度低下もない優れた塗膜が被覆された樹脂成形品を得ることができる。また本発明の塗膜用樹脂組成物の硬化物は前述の塗膜に適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08J 7/04

C09D 5/02

// C08L 101:00

識別記号

CFD

FI

C08J 7/04

C09D 5/02

C08L 101:00

テームド' (参考)

CFDA